

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10279765 A**(43) Date of publication of application: **20 . 10 . 98**

(51) Int. Cl.

C08L 33/12
C04B 26/06
C08K 3/00
C08L101/00
/(C04B 26/06 , C04B 24:26)
C04B103:44
C04B111:54

(21) Application number: **09091176**(22) Date of filing: **09 . 04 . 97**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **KOYANAGI SEIYA**
IKEGAMI YUKIHIRO
KISHIMOTO YUICHIRO

(54) **ACRYLIC RESIN COMPOSITION, ACRYLIC
 PREMIX, PRODUCTION OF ACRYLIC
 ARTIFICIAL MARBLE AND THICKENING AGENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both an acrylic resin composition comprising polymer powder high in thickening effects and excellent in thickening characteristics and an acrylic premix excellent in high-temperature molding and molding processability and to provide a method for producing an acrylic artificial marble excellent in surface appearance.

SOLUTION: This acrylic resin composition comprises polymer powder which is a secondary aggregate of mutually aggregated primary particles and has 1-100 m²/g specific surface area and an acrylic syrup composed of a methyl methacrylate or a (meth)acrylic monomer mixture (a) and a polymethyl methacrylate or acrylic copolymer (b). The acrylic premix comprises the acrylic resin composition and an inorganic filler. The acrylic premixed is cured under heating under pressure to give the objective acrylic artificial marble.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

21

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279765

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 33/12

C 0 8 L 33/12

C 0 4 B 26/06

C 0 4 B 26/06

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

// (C 0 4 B 26/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-91176

(22)出願日

平成9年(1997)4月9日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 小柳 精也

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 岸本 祐一郎

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54)【発明の名称】 アクリル系樹脂組成物、アクリル系プレミックス、アクリル系人工大理石の製造方法及び増粘剤

(57)【要約】

【課題】 増粘効果の高い重合体粉末、増粘特性に優れたアクリル系樹脂組成物、高温成形に適し成形加工性に優れたアクリル系プレミックス、さらに、生産性が高く、表面外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法を提供する。

【解決手段】 一次粒子同士が凝集した二次凝集体であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である重合体粉末と、メチルメタクリレート、又は(メタ)アクリル系単量体混合物(a)、及び、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)からなるアクリル系シラップを含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物。該アクリル系樹脂組成物と無機充填剤を含有することを特徴とするアクリル系プレミックス、該アクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法、該重合体粉末からなる増粘剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次粒子同士が凝集した二次凝集体であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である重合体粉末と、メチルメタクリレート、又は(メタ)アクリル系単量体混合物(a)、及び、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)からなるアクリル系シラップを含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のアクリル系樹脂組成物と無機充填剤を含有することを特徴とするアクリル系プレミックス。

【請求項3】 無機充填剤含有樹脂粒子をさらに含有することを特徴とする、請求項2記載のアクリル系プレミックス。

【請求項4】 請求項2記載のアクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法。

【請求項5】 一次粒子同士が凝集した二次凝集体であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である重合体粉末からなる増粘剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、品質が安定し、生産性が高く、取り扱い性や成形加工性に優れたアクリル系プレミックスの原料として有用なアクリル系樹脂組成物、生産性が高く、外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法、及び増粘剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アクリル系樹脂に水酸化アルミニウム等の無機充填剤を配合したアクリル系人工大理石は、優れた外観、柔らかな手触り及び耐候性等の各種の卓越した機能特性を有しており、キッチンカウンター等のカウンター類、洗面化粧台、防水パン、その他建築用途に広く使用されている。これらは一般に、アクリル系シラップに無機充填剤を分散せたいわゆるスラリーを成形型内に充填し、これを比較的低温で硬化重合させる方法で製造されている。しかし、このアクリル系シラップは沸点が低いため、硬化温度を低くせざるを得ず、これに起因して成形時間に長時間を要するため生産性が低い。また、スラリーの型内への充填性に問題があるために、成形品の形状が制限される。

【0003】これらの欠点を改良するため、樹脂シラップを増粘剤で増粘させて得られるプレミックスを加熱加圧成形することによってアクリル系人工大理石を製造する検討が、従来よりなされている。

【0004】例えば、特開平5-32720号公報には、懸濁重合によって得られる特定の膨潤度を有する架橋樹脂粉末をアクリル系シラップに配合した、取扱い性、成形性が良好な人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。また、特開平6-298883号

公報には、アクリル系シラップに対して難溶性の熱可塑性アクリル系樹脂粉末を配合した、加熱硬化時の低収縮性に優れた人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。さらに、特開平6-313019号公報には、乳化重合で得られる架橋重合体を噴霧乾燥処理した樹脂粉末をアクリル系シラップに配合することによって、成型時のクラック発生を防止し、成形品の外観や増粘安定性を向上させることを特徴とする人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平5-32720号公報や特開平6-298883号公報に開示されているような樹脂粉末を用いてアクリル系シラップを増粘させるためには、大量の樹脂粉末が必要となるために、製造コストが高くなり、さらに、増粘に長時間を要するために生産性が低下するという問題点を有する。

【0006】また、特開平6-313019号公報に開示されているような樹脂粉末を用いて増粘させる場合においても、加熱加圧成形が可能となるレベルまで増粘させるためには、長時間(24時間程度)のプレミックスの熟成が必要であるという問題点を有する。

【0007】本発明の目的は、短時間で増粘するアクリル系樹脂組成物、生産性が高く、高温成形に適し成形加工性に優れたアクリル系プレミックス、生産性が高く、外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法、及び、これら用途に好適な増粘剤を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について検討した結果、アクリル系シラップに特定の重合体粉末を増粘剤として含有させることによって、短時間で増粘するアクリル系樹脂組成物、高温成形に適し成形加工性に優れたアクリル系プレミックス、及び、生産性が高く表面外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法を見いだし、本発明を完成させた。

【0009】すなわち、本発明は、一次粒子同士が凝集した二次凝集体であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である重合体粉末と、メチルメタクリレート、又は(メタ)アクリル系単量体混合物(a)、及び、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)からなるアクリル系シラップを含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物に関するものであり、該アクリル系樹脂組成物と無機充填剤を含有することを特徴とするアクリル系プレミックスに関するものであり、該アクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法に関するものであり、一次粒子同士が凝集した二次凝集体であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である重合体粉末からなることを特徴とする増粘剤に関するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル系樹脂組成物で

使用される重合体粉末は、増粘剤として使用されるものであり、一次粒子同士が凝集した二次凝集体であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である必要がある。

【0011】これは、重合体粉末が二次凝集体の形状を有する場合には、アクリル系シラップ成分の吸収速度が速く、増粘性が極めて良好となる傾向にあるためである。

【0012】重合体粉末の一次粒子の平均粒子径は $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、二次凝集体の平均粒子径は、 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。これは、一次粒子の平均粒子径を $0.03 \mu\text{m}$ 以上とすることによって、二次凝集体である重合体粉末製造時の歩留まりが良好となる傾向にあり、 $1 \mu\text{m}$ 以下とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となるために、生産性が向上し、さらに、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。より好ましくは、 $0.07 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0013】また、二次凝集体の平均粒子径を $1 \mu\text{m}$ 以上とすることによって、粉末の粉立ちが減少し、重合体粉末の取扱性が良好となる傾向にあり、 $250 \mu\text{m}$ 以下の場合とすることによって、得られる成形材料の外観、特に光沢と表面平滑性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、 $5 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは、 $10 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0014】また、これは、重合体粉末の比表面積を $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となるために、生産性が向上し、さらに、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、石目の模様ムラがなくなる傾向にあり、また、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることによって、重合体粉末のアクリル系シラップに対する分散性が良好となるために、増粘時の取り扱い性が良好となり、重合体粉末とアクリル系シラップを含有するアクリル系樹脂組成物からアクリル系ブレミックスを製造する際の混練性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは $3 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、さらに好ましくは $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。

【0015】重合体粉末のメチルメタクリレートに対する膨潤度は、特に限定されるわけではないが、16倍以上であることが好ましい。これは、膨潤度が16倍以上であることによって、アクリル系シラップを増粘させる効果が十分なものとなるためである。より好ましくは20倍以上である。

【0016】重合体粉末を構成する重合体は、架橋重合体でも非架橋重合体でもよく、特に限定されないが、非

架橋重合体から構成されることが好ましい。これは、重合体粉末が非架橋重合体粉末であることによって、十分な増粘効果が短時間で得られ、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、また、石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。この場合、増粘効果と増粘時間のバランスを考慮に入れると、非架橋重合体からなる重合体粉末の重量平均分子量は、10万以上が好ましい。より好ましくは10万～350万の範囲であり、さらに好ましくは30万～300万の範囲であり、特に好ましくは50～200万の範囲である。

【0017】重合体粉末を構成する重合体としては、種々のものを必要に応じて適宜選択して使用でき、特に限定されるものではないが、得られるアクリル系人工大理石の外観等の点を考慮に入れると、アクリル系重合体であることが好ましい。

【0018】重合体粉末の構成成分としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリジシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独で重合しても良いし、二種以上を併用して共重合しても良いが、アクリル系シラップを構成する単量体成分との親和性を考慮に入れると（メタ）アクリル系単量体が好ましい。

【0019】また、重合体粉末を架橋させる場合には、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、及び、（メタ）アクリル酸とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリレート等の多官能性単量体を構成成分として使用することができ、これらは単独あるいは二種以上を併用して使用することができ

る。

【0020】さらに本発明で使用する重合体粉末は、それらを形成する重合体の化学的組成、構造、分子量等が互いに異なったコア相とシェル相から構成された、いわゆるコア／シェル構造を有する重合体粉末とすることもできる。この場合、コア相は非架橋重合体であっても架橋性重合体であっても良いが、シェル相は非架橋重合体であることが好ましい。

【0021】重合体粉末のコア相及びシェル相の構成成分としては、例えば、上記の重合体粉末の構成成分として10 列挙されているものの中から、一種あるいは二種以上を適宜選択して使用することができる。

【0022】また、本発明の重合体粉末は、無機充填剤を含有していても良いが、増粘効果をより高いものにするためには、無機充填剤を含有しない方が好ましい。

【0023】重合体粉末の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合等の公知の方法で得ることができる。中でも、乳化重合で得られたエマルジョンに噴霧乾燥、フリーズドライ、塩／酸沈殿等の処理を行って重合20 体粉末を得る方法が、製造効率が良好であり好ましい。

【0024】本発明のアクリル系樹脂組成物で 사용되는アクリル系シラップは、メチルメタクリレート、又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）、及び、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体（b）からなるものである。

【0025】アクリル系シラップを構成するメチルメタクリレート、又は（メタ）アクリル系単量体混合物

（a）は、好ましくは、メチルメタクリレートを50～100重量%の範囲で含有する不飽和単量体あるいは不飽和単量体混合物である。アクリル系シラップ中における（a）成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると、30～90重量%の範囲が好ましい。これは、（a）成分の含有量を30重量%以上とすることによって、シラップが低粘度となり、その取扱性が良好となり、また、（a）成分の含有量を90重量%以下とすることによって、硬化時の収縮率が低くなる傾向にあるためである。より好ましくは40～85重量%、さらに好ましくは50～80重量%の範囲である。

【0026】（a）成分で使用するメチルメタクリレート以外の単量体としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸50

エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等の単官能性単量体、及び、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、1，1-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、2，2-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、及び、（メタ）アクリル酸とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。これらは、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0027】本発明のアクリル系樹脂組成物を用いて得られる成形品に、強度、耐溶剤性、耐熱性、寸法安定性等を付与させるためには、（a）成分中に多官能性単量体を含有させるのが好ましい。この場合、多官能性単量体の使用量は特に限定されないが、上記の効果を有効に得るためには、（a）成分中3～50重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0028】また、特に、（a）成分に使用する単量体としてネオペンチルグリコールジメタクリレートを使用すると、きわめて表面光沢の優れた成型品が得られるので好ましい。この場合、ネオペンチルグリコールジメタクリレートと他の多官能性単量体を併用しても良い。ネオペンチルグリコールジメタクリレートの配合量は、限定されるものではないが、（a）成分中のメチルメタクリレート以外の単量体中に50重量%以上が好ましい。

【0029】本発明のアクリル系樹脂組成物で 사용되는アクリル系シラップを構成するポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体（b）は、好ましくはメチルメタクリレート構造の繰り返し単位が50～100モル%の範囲であるアクリル系重合体である。

【0030】アクリル系シラップ中における（b）成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると10～70重量%の範囲が好ましい。より好ましくは15～60重量%、さらに好ましくは20～50重量%の範囲である。

【0031】(b)成分は、架橋重合体でも非架橋重合体でも良く、必要に応じて適宜選択することができるが、得られる樹脂組成物の流動性や成形材料の機械的強度を考慮に入れると、その重量平均分子量は、15,000~300,000の範囲であることが好ましい。より好ましくは、25,000~250,000の範囲である。

【0032】(b)成分で使用されるメチルメタクリレート以外の構成成分としては、例えば、上記の(a)成分で使用される単量体をそのまま適用することができる。(b)成分は、二種以上を併用して使用することができ、必要に応じて上記の多官能性単量体を共重合させることもできる。(b)成分は、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法等の公知の重合法により製造することができる。

【0033】本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップは、(a)成分中に(b)成分を溶解したものでも良いし、(a)成分を部分重合することによって(a)成分中にその重合体である(b)成分を生成したものでも良いし、あるいは、この部分重合したものにさらに(a)成分を添加したもの、又は部分重合したものにさらに(b)成分を添加したものでも良い。

【0034】本発明のアクリル系樹脂組成物中における、重合体粉末とアクリル系シラップの含有量は特に限定されないが、アクリル系シラップ100重量部に対して、重合体粉末が0.1~100重量部の範囲であることが好ましい。これは、重合体粉末の使用量を0.1重量部以上とすることによって、高い増粘効果が発現される傾向にあり、100重量部以下とすることによって、重合体粉末の分散性が良好になり、また、コスト的に有利になる傾向にあるためである。より好ましい重合体粉末の使用量は1~80重量部の範囲である。

【0035】本発明のアクリル系樹脂組成物は、さらに無機充填剤、その他必要に応じて添加剤等を配合することによって、アクリル系人工大理石の原料として特に有用なアクリル系プレミックスとなる。本発明のアクリル系プレミックスは、べたつきが無く、ハンドリング性が良く、計量等が容易であるという特徴を有するものである。

【0036】本発明のアクリル系プレミックスにおいては、無機充填剤は、アクリル系樹脂組成物100重量部に対して、50~400重量部の範囲で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の使用量を50重量部以上とすることによって、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となり、また、400重量部以下とすることによって、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

【0037】無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウ

ム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレイ、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、本発明のアクリル系プレミックスを人工大理石用成形材料として使用する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

【0038】本発明のアクリル系プレミックスには、必要に応じて、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、 t -ブチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルエチルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシオクトエート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t -ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、アゾビスイソブチロニトリル等の有機過酸化化合物やアゾ化合物等の硬化剤、ガラス繊維、炭素繊維等の補強材、着色剤、低収縮剤等の各種添加剤を添加することができる。また、特に、ステアリン酸亜鉛を添加することによって、さらに光沢に優れた成型品を得ることができる。ステアリン酸亜鉛の配合量は、特に限定されないが、アクリル系プレミックス100重量部に対して、0.05~4.0重量部の範囲が好ましい。より好ましくは、0.1~2.0重量部の範囲である。

【0039】また、本発明のアクリル系プレミックスに、さらに無機充填剤含有樹脂粒子を配合し成形することにより、鮮明な石目模様を有し意匠性に優れた御影石調人工大理石を得ることができる。これは、本発明のアクリル系プレミックスは、熟成期間を必要とせず、混練終了後短時間で増粘するので、無機充填剤含有樹脂粒子の膨潤に起因する、石目部分の界面のボケが抑制されるためと考えられる。

【0040】無機充填剤含有樹脂粒子の配合量は、特に制限はないが、アクリル系プレミックス100重量部に対して1~200重量部の範囲であることが好ましい。これは、無機充填剤含有樹脂粒子の配合量を1重量部以上とすることによって、意匠性の良い石目模様が得られる傾向にあり、200重量部以下とすることによって、アクリル系プレミックスの製造時における混練性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは10~100重量部の範囲である。

【0041】無機充填剤含有樹脂粒子を構成する樹脂は、メチルメタクリレートに溶解しない樹脂ならば何でも良く、架橋アクリル樹脂、架橋ポリエステル樹脂、架橋スチレン樹脂などを挙げることができるが、本発明のアクリル系樹脂組成物との親和性が高く、美しい外観をした成型品が得られることから、架橋アクリル樹脂が好ましい。この架橋アクリル樹脂は、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする非架橋アクリル系重合体を含有するものでも良い。

【0042】無機充填剤含有樹脂粒子を構成する無機充

充填剤は、樹脂100重量部に対して50～400重量部の範囲で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の使用量を50重量部以上とすることによって、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となり、また、無機充填剤の使用量を400重量部以下とすることによって、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

【0043】無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレイ、
10 ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、御影石調人工大理石を製造する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

【0044】無機充填剤含有樹脂粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば、熱プレス法、注型法などによって重合硬化して得られる無機充填剤入りの樹脂成型物を粉碎し、ふるいにより分級する方法が挙げられる。例えば、上述のように成形したアクリル系人工大理石を粉碎し、分級する方法が好ましい。

【0045】本発明においては、1種類、あるいは色や粒径の異なる2種類以上の無機充填剤含有樹脂粒子を使用することができる。また、無機充填剤含有樹脂粒子の粒径は、成型品の肉厚以下であれば特に限定されない。

【0046】本発明のアクリル系樹脂組成物およびこれを用いたアクリル系プレミックスを得るための各構成成分の混合方法は、高粘度の物質を効率よく混合する方法であれば特に限定されない。例えば、ニーダー、ミキサー、ロール、押出機等を使用することができる。

【0047】本発明のアクリル系人工大理石は、本発明
30 のアクリル系プレミックスを成型型内に充填し、これを加熱加圧硬化することによって得ることができる。この加熱加圧硬化の具体的な方法としては、圧縮成形法、射出成形法、押出成形法等があるが、特に限定されるものではない。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。例中の部および％は、全て重量基準である。

【0049】・重合体粉末の物性

比表面積：表面積計SA-6201（堀場製作所製）を用いて、窒素吸着法で測定した。
40

【0050】平均粒子径：レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（LA-910、堀場製作所製）を用いて測定した。

【0051】重量平均分子量：GPC法による測定値（ポリスチレン換算）

膨潤度：100mlのメスシリンダーに重合体粉末を投入し、数回軽くたたいて5ml詰めた後、10℃以下に冷却したメチルメタクリレートを全量が100mlとなるように投入し、全体が均一になるように素早く攪拌す
50

る。その後、メスシリンダーを25℃の恒温槽で1時間保持し、膨潤後の重合体粉末層の体積を求めて、膨潤前の体積（5ml）との比によって示した。

【0052】・アクリル系シラップの物性
重量平均分子量：GPC法による測定値

（1）重合体粉末（P-1～P-3）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスSS-H）5部、過硫酸カリウム1部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOT-P）5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.08μmのエマルションを得た。

【0053】得られたエマルションをヤマト科学社製パルビスGB-22型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度＝150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が8μmの非架橋重合体粉末（P-1）を得た。
20

【0054】同様に得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が30μmの非架橋重合体粉末（P-2）を得た。

【0055】同様に得られたエマルションをアンハイドロ社製No. 62TF型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が100μmの非架橋重合体粉末（P-3）を得た。
30

【0056】得られた非架橋重合体粉末（P-1～P-3）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0057】（2）重合体粉末（P-4）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水62.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスSS-H）3部、過硫酸カリウム0.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOT-P）5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.11μmのエマルションを得た。

【0058】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度＝150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が40μmの非架橋重合体粉末（P-4）を得た。
50

【0059】得られた(P-4)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0060】(3)重合体粉末(P-5)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)2部、過硫酸カリウム0.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート48.0部、エチルアクリレート2.0部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.2μmのエマルションを得た。

【0061】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=120℃/60℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が30μmの非架橋重合体粉末(P-5)を得た。得られた(P-5)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0062】(4)重合体粉末(P-6)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、ポリカルボン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ボイズ53.0)5部、過硫酸カリウム2部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート50.0部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)3部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.6μmエマルションを得た。

【0063】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が45μmの非架橋重合体粉末(P-6)を得た。得られた(P-6)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0064】(5)重合体粉末(P-7)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム0.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート149.85部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.15部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)

製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を1.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、続いてメチルメタクリレート35.0部を3.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温後、1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.1μmのエマルションを得た。

【0065】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が30μmのコア/シェル構造を有する重合体粉末(P-7)を得た。得られたコア/シェル構造を有する重合体粉末の膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0066】(6)重合体粉末(P-8)の製造例
滴下する単量体がメチルメタクリレート49.7.5部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート2.5部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物である以外は、重合体粉末(P-5)の製造例と同様な方法でポリマーの一次粒子径が0.18μmのエマルションを得て、噴霧乾燥を行い、二次凝集体粒子の平均粒子径が30μmの架橋重合体粉末(P-8)を得た。物性値を表1に示す。

【0067】(7)重合体粉末(P-9)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム1部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート35.0部、n-ブチルアクリレート15.0部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.15μmのエマルションを得た。

【0068】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=120℃/50℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が30μmの非架橋重合体粉末(P-9)を得た。得られた(P-9)の膨潤度は1.2であった。その他の物性値を表1に示す。

【0069】(8)重合体粉末(P-10)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水80.0部、ポリビニルアルコール(けん化度88%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート40.0部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、400rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し

2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径88 μ mの非架橋重合体粉末(P-10)を得た。得られた(P-10)の膨潤度は1.2であった。その他の物性値を表1に示す。

【0070】(9)アクリル系シラップ中のポリメチルメタクリレート(B-1)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール(けん化度88%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、ノルマルドデシルメルカブタン2部、アゾビスイソブチロニトリル2部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、400rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径93 μ mのポリメチルメタクリレート(B-1)を得た。得られた(B-1)の重量平均分子量は4万であった。

【0071】(10)アクリル系シラップ中のメチルメタクリレートを主成分とする重合体(B-2)の製造例
投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート376部、メチルアクリレート24部、ノルマルドデシルメルカブタン1.2部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなる単量体溶液で、攪拌回転数が300rpmであること以外は、製造例(9)と同様の方法でメチルメタクリレートを主成分とする重合体(B-2)を得た。得られた(B-2)の平均粒子径は350 μ mで、重量平均分子量は12万であった。

【0072】(11)アクリル系シラップ中のメチルメ

タクリレートを主成分とする重合体(B-3)の製造例
投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート368部、n-ブチルアクリレート32部、ノルマルドデシルメルカブタン1.6部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなる単量体溶液で、攪拌回転数が300rpmであること以外は、製造例(9)と同様の方法でメチルメタクリレートを主成分とする重合体(B-3)を得た。得られた(B-3)の平均粒子径は350 μ mで、重量平均分子量は7万であった。

【0073】(12)無機充填剤含有樹脂粒子(C)の製造例

メチルメタクリレート69%、エチレングリコールジメタクリレート2%、上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)29%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ)2.0部内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部、白色無機顔料又は黒色無機顔料0.25部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部を添加し、さらに上記製造例(1)で得た重合体粉末(P-2)30部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系ブレミックスを得た。次にアクリル系ブレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られたアクリル系人工大理石をクラッシャーで粉碎し、平均粒子径が350 μ mの白色又は黒色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)を得た。粉体特性を表3に示す。

【0074】

【表1】

| 重合体粉末 | 重合体粉末の組成 | 重合体粉末の粉体特性 | | | |
|-------|--|----------------------------|-----------------------------------|------------|-------------|
| | | 平均粒子径 (μm) | 比表面積 (m^2/g) | 膨潤度 (倍) | 重量平均 分子量 |
| P-1 | MMA=100 | 8 | 55 | 20倍以上 | 60万 |
| P-2 | " | 30 | 51 | 20倍以上 | 60万 |
| P-3 | " | 100 | 42 | 20倍以上 | 60万 |
| P-4 | " | 40 | 49 | 20倍以上 | 90万 |
| P-5 | MMA/EA=96/4 | 30 | 26 | 20倍以上 | 70万 |
| P-6 | MMA=100 | 25 | 8.3 | 20倍以上 | 65万 |
| P-7 | 77相: MMA/BDMA=99.9/0.1 77相: MMA=100 | 20 | 51 | 20倍以上 | 77相 140万 |
| P-8 | MMA/BDMA=99.5/0.5 | 18 | 24 | 20倍以上 | — |
| P-9 | MMA/nBA=70/30 | 30 | 0.3 | 1.2 | 60万 |
| P-10 | MMA=100 | 88 | 0.1 | 1.2 | 120万 |

MMA: メチルメタクリレート、 EA: エチルアクリレート、 BDMA: 1,3-ブチレンジカルボキシメタクリレート

【0075】

【表2】

| 重合体(b) | 重合体(b)の 組成 | 重合体(b)の粉体特性 | | | |
|--------|---------------|----------------------------|-----------------------------------|------------|-------------|
| | | 平均粒子径 (μm) | 比表面積 (m^2/g) | 膨潤度 (倍) | 重量平均 分子量 |
| B-1 | MMA=100 | 93 | 0.1 | 1.2 | 4万 |
| B-2 | MMA/MA=94/6 | 350 | 0.07 | 1.2 | 12万 |
| B-3 | MMA/nBA=92/8 | 350 | 0.07 | 1.2 | 7万 |

MMA: メチルメタクリレート、 MA: メチルアクリレート、 nBA: n-ブチルアクリレート

【0076】

【表3】

| 無機充填剤 含有樹脂粒 子 | 無機充填剤含有樹脂粒子の粉体特性 | | |
|---------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------|
| | 平均粒子径 (μm) | 比表面積 (m^2/g) | 膨潤度 (倍) |
| C | 350 | 15 | 1.1 |

【0077】【実施例1】メチルメタクリレート35%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート30%、上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)35%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてジクミルパーオキシド(日本油脂(株)製、商品名パークミルD)1.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部を添加し、さらに上記製造例(1)で得た重合体粉末(P-1)25部を添

加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系プレミックスを得た。得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0078】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度140℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は、欠陥が全くない鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0079】【実施例2】メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート27%、上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ)1.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、

無機充填剤として水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製、商品名ハイジライトH-310）150部を添加し、さらに上記製造例（1）で得た重合体粉末（P-2）30部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系ブレミックスを得た。得られたアクリル系ブレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0080】次に、この得られたアクリル系ブレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は、欠陥が全くない鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0081】〔実施例3〕メチルメタクリレート65%、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート15%、上記製造例（10）で得たメチルメタクリレートを主成分とする重合体（B-2）20%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤として1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂（株）製、商品名パーヘキサ3M）1.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製、商品名ハイジライトH-310）190部を添加し、さらに上記製造例（1）で得た重合体粉末（P-3）40部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系ブレミックスを得た。得られたアクリル系ブレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0082】次に、この得られたアクリル系ブレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度120℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は、欠陥が全くない鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0083】〔実施例4〕メチルメタクリレート65%、エチレンジグリコールジメタクリレート3%、上記製造例（11）で得たメチルメタクリレートを主成分とする重合体（B-3）32%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてアゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製、商品名V-60）1.3部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛1部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製、商品名ハイジライトH-310）210部を添加し、さらに上記製造例（2）で得た重合体粉末（P-4）25部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系ブレミックスを得た。得られたアクリル系ブレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0084】次に、この得られたアクリル系ブレミックス

スを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度110℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は、欠陥が全くない鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0085】〔実施例5〕メチルメタクリレート58%、トリメチロールプロパントリメタクリレート7%、上記製造例（9）で得たポリメチルメタクリレート（B-1）35%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてアゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製、商品名V-60）1.3部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛1部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製、商品名ハイジライトH-310）250部を添加し、さらに上記製造例（3）で得た重合体粉末（P-5）20部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系ブレミックスを得た。得られたアクリル系ブレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0086】次に、この得られたアクリル系ブレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度100℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は、欠陥が全くない鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0087】〔実施例6〕メチルメタクリレート58%、トリメチロールプロパントリメタクリレート7%、上記製造例（9）で得たポリメチルメタクリレート（B-1）35%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシオクテート（日本油脂（株）製、商品名パーブチルO）1.3部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛1部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（昭和軽金属（株）製、商品名ハイジライトH-310）250部を添加し、さらに上記製造例（4）で得た重合体粉末（P-6）20部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系ブレミックスを得た。得られたアクリル系ブレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0088】次に、この得られたアクリル系ブレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度95℃、圧力50kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は、欠陥が全くない鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0089】〔実施例7〕メチルメタクリレート58%、トリメチロールプロパントリメタクリレート7%、上記製造例（9）で得たポリメチルメタクリレート（B-1）35%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシオクテート（日本油

脂(株)製、商品名パーブチルO) 1. 3部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛1部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和軽金属(株)製、商品名ハイジライトH-310) 250部を添加し、さらに上記製造例(5)で得た重合体粉末(P-7) 20部を添加し、ニーダーで10分間混練して混合物を得た。この混合物を室温で放置して、べたつきのない取り扱い性が良好なアクリル系プレミックスを得た。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0090】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度95℃、圧力50kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は、欠陥が全くない鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0091】【実施例8】重合体粉末をそれぞれ(P-8)を用いる以外は実施例7と同様な方法で、アクリル系プレミックスを得た。増粘性の評価結果を表4に示す。得られたアクリル系プレミックスは、それぞれべたつきがなく、取り扱い性が良好であった。また、実施例7と同様な方法で得られたアクリル系人工大理石は、それぞれ欠陥が全くない鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0092】【比較例1~比較例2】重合体粉末をそれぞれ(P-9)、(P-10)を用いる以外は実施例7と同様な方法で、アクリル系プレミックスを得た。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0093】増粘には16時間以上要し、得られたプレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

【0094】【比較例3】重合体粉末として白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)を用いる以外は実施例7と同様な方法で、アクリル系プレミックスを得た。アクリル系プレミックスは、混練後20時間以上経ってもべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

【0095】また、実施例7と同様な方法で得られたアクリル系人工大理石の外観は不良であった。

【0096】【実施例9】メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート27%、上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1) 25%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ) 1. 5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0. 5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310) 150部と上記製造例(12)で得た黒色及び白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C) 70部を添加し、さらに上記製造例(1)で得た重合体粉末(P-2) 30部を添加し、ニーダーで10分間混練した。得られたアクリル系プレミックス

は、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。

【0097】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全くない鏡面状態であり、鮮明な石目模様を呈しており、外観はきわめて良好であった。

【0098】【実施例10】アクリル系シラップが、メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート14%、エチレングリコールジメタクリレート13%及びポリメチルメタクリレート(B-1) 25%からなるアクリル系シラップである以外は実施例9と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。

【0099】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例9と同様な方法で加熱加圧成形して得られた御影石調人工大理石の表面は鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0100】【実施例11】アクリル系シラップが、メチルメタクリレート48%、エチレングリコールジメタクリレート27%及びポリメチルメタクリレート(B-1) 25%からなるアクリル系シラップで、開始剤を1、1、-ビス(t-ブチルパーオキシ) 3、3、5-トリメチルシクロヘキサン(日本油脂(株)製、商品名パーヘキサ3M)に変更する以外は実施例9と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。

【0101】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例9と同様な方法で加熱加圧成形して得られた御影石調人工大理石の表面は鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0102】【実施例12】内部離型剤がステアリン酸亜鉛5. 0部で開始剤をパーヘキサ3Mに変更する以外は実施例9と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。

【0103】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例9と同様な方法で加熱加圧成形して得られた御影石調人工大理石の表面は鏡面状態であり、外観は良好であった。

【0104】【実施例13】内部離型剤がエアロゾールOT-100(三井サイミナッド(株)製) 0. 5部で開始剤がパーヘキサ3Mである以外は実施例9と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。

【0105】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例9と同様な方法で加熱加圧成形して得られた御影石調人工大理石の表面は鏡面状態であり、外観は良

好であった。

【0106】〔比較例4〕メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート27%、上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ)1.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部と上記製造例(12)で得た黒色と白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)合わせて100部を添加し、ニーダーで10分

間混練した。得られたアクリル系プレミックスは、混練後20時間以上経ってもべたつきがあり、取扱い性が不良であった。

【0107】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmの石目調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品は石目模様が鮮明でなく意匠性に劣るものであった。

【0108】

【表4】

| | 重合体粉末 | | シラップ | | フィラー | 開始剤 | | 内部離型剤 | BMC の 増粘性 | 成形温度 (℃) | 成形品の外観 | |
|------|-------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|---------|--------------|--------------|-----------------|-------------|--------|-------|
| | No. | 添加量 (重量部) | 組成 (重量%) | 添加量 (重量部) | 添加量 (重量部) | 種類 | 添加量 (重量部) | 添加量 (重量部) | | | 光沢 | 表面平滑性 |
| 実施例1 | P-1 | 25 | MMA/NPGDMA/B-1=35/30/35 | 100 | 200 | Ac-アミド | 1.5 | 0.5 | ○ | 140 | ○ | ○ |
| 実施例2 | P-2 | 30 | MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25 | 100 | 150 | Ac-ブチル | 1.5 | 0.5 | ○ | 130 | ○ | ○ |
| 実施例3 | P-3 | 40 | MMA/BDMA/B-2=65/15/20 | 100 | 190 | Ac-ヘキシル | 1.5 | 0.5 | ○ | 120 | ○ | ○ |
| 実施例4 | P-4 | 25 | MMA/EDMA/B-3=65/3/32 | 100 | 210 | AIBN | 1.3 | 1.0 | ○ | 110 | ○ | ○ |
| 実施例5 | P-5 | 20 | MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35 | 100 | 250 | AIBN | 1.3 | 1.0 | ○ | 100 | ○ | ○ |
| 実施例6 | P-6 | 20 | MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35 | 100 | 250 | Ac-ブチル | 1.3 | 1.0 | ○ | 95 | ○ | ○ |
| 実施例7 | P-7 | 20 | MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35 | 100 | 250 | Ac-ブチル | 1.3 | 1.0 | ○ | 95 | ○ | ○ |
| 実施例8 | P-8 | 20 | MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35 | 100 | 250 | Ac-ブチル | 1.3 | 1.0 | ○ | 95 | ○ | ○ |
| 比較例1 | P-9 | 20 | MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35 | 100 | 250 | Ac-ブチル | 1.3 | 1.0 | △ | 95 | ○ | ○ |
| 比較例2 | P-10 | 20 | MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35 | 100 | 250 | Ac-ブチル | 1.3 | 1.0 | △ | 95 | ○ | × |
| 比較例3 | C | 20 | MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35 | 100 | 250 | Ac-ブチル | 1.3 | 1.0 | × | 95 | ○ | × |

MMA:メチルメタクリレート、NPGDMA:ネオペンチルグリコールジメタクリレート、BDMA:1,3-ブチレンジオキシジメタクリレート、EDMA:エチレンジオキシジメタクリレート、TMPTMA:トリメチロ-2-プロパントリメタクリレート、AIBN:アゾビスイソブチロニトリル

【0109】

【表5】

| | シラップ組成 | BMC組成 (重量部) | | | | | | 増粘性 | 成形温度 (℃) | 成型品の外観 | | |
|--------|---------------------------------|-------------|-----|-----|-----------------|----------|-------------|-----|-------------|--------|--------------|-------------|
| | | シラップ | 充填剤 | 増粘剤 | 無機充填剤 含有樹脂粒子 | 開始剤 | 内部脱型剤 | | | 光沢 | 石目模様の 鮮明性 | 石目の 模様ムラ |
| 実施例 9 | MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25 | 100 | 150 | 30 | 70 | A・ブチル | ジブチル酸亜鉛 0.5 | ◎ | 130 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 10 | MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/14/13/25 | 100 | 150 | 30 | 70 | A・ブチル | ジブチル酸亜鉛 0.5 | ◎ | 130 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 11 | MMA/EDMA/B-1=48/27/25 | 100 | 150 | 30 | 70 | A・ブチル 3M | ジブチル酸亜鉛 0.5 | ◎ | 130 | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例 12 | MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25 | 100 | 150 | 30 | 70 | A・ブチル 3M | ジブチル酸亜鉛 5.0 | ◎ | 130 | ○+ | ◎ | ◎ |
| 実施例 13 | MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25 | 100 | 150 | 30 | 70 | A・ブチル 3M | ジブチル酸亜鉛 0.5 | ◎ | 130 | ○ | ◎ | ◎ |
| 比較例 4 | MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25 | 100 | 200 | 0 | 100 | A・ブチル | ジブチル酸亜鉛 0.5 | × | 130 | △ | × | × |

MMA: メチルメタクリレート、NPGDMA: ネオペンチルグリコールジメタクリレート、EDMA: エチレンジグリコールジメタクリレート

【0110】プレミックスの増粘性

◎: 混練後、直ちに増粘し、べたつきのない取扱性がある
20 好なプレミックスが得られた。

【0111】○: べたつきのない取り扱い性が良好な
プレミックスが得られたが、増粘には16時間以上要し
た。

【0112】△: 増粘には16時間以上要し、得られた
プレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良で
あった。

【0113】×: 20時間以上経ってもべたつきがあ
り、取り扱い性が極めて不良であった。

【0114】成型品の光沢

◎: 光沢が極めて高い。

【0115】○+: 光沢がかなり高い。

【0116】○: 光沢が高い。

【0117】△: 光沢がある。

【0118】×: 光沢が低い。

【0119】成型品の表面平滑性

◎: ピンホールが全くなく、表面平滑性が極めて高い。

【0120】○: ピンホールがなく、表面平滑性が高
い。

【0121】△: ピンホールがあり、表面平滑性が低い
40 ×: ピンホールが多く、表面平滑性が極めて低い。

【0122】成型品の石目の鮮明性

◎: 極めて鮮明で非常に意匠性に優れる。

【0123】○: 鮮明で意匠性に優れる。

【0124】△: 石目がややぼやけており、意匠性に劣
る。

【0125】×: 石目がぼやけており、非常に意匠性に
劣る。

【0126】成型品の石目の模様ムラ

◎: 模様ムラが全くなく、非常に意匠性に優れる。

【0127】○: 模様ムラがなく、意匠性に優れる。

【0128】△: 模様ムラがあり、意匠性に劣る。

30 【0129】×: 模様ムラがひどく、非常に意匠性に劣
る。

【0130】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本
発明の重合体粉末を用いることにより、増粘特性に優れ
たアクリル系樹脂組成物を得ることが可能になり、ま
た、このアクリル系樹脂組成物によって、高温成形に適
し、成形加工性に優れたプレミックスを得ることが可能
になり、さらにこれを用いて製造されるアクリル系人工
大理石は優れた外観を有しており、工業上非常に有益な
ものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 04 B 24:26)

103:44

111:54